

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-084389

(43)Date of publication of application : 25.06.1980

(51)Int.Cl.

C09K 11/475

(21)Application number : 53-159449

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO
LTD
KASEI OPTONIX CO LTD

(22)Date of filing : 21.12.1978

(72)Inventor : MIYAHARA JUNJI
MATSUMOTO SEIJI
KATO HISATOYO
KODERA NOBORU
EGUCHI SHUSAKU

(54) FLUORESCENT SUBSTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain cerium-activated barium fluorohalide fluorescent substance giving a stimulated luminescence of high brightness by adding one or more of In, Tl, Sn, Gd, and Zr as the co-activator of Ce.

CONSTITUTION: BaF₂ is mixed with one or more halides of BaCl₂, BaBr₂, NH₄I, etc., one or more Ce compounds of Ce(NO₃)₃, CeCl₃ etc., and one or more compounds of the chlorides, fluorides, etc., of In, Tl, Sn, Zr, and Gd in such a proportion as to obtain BaFX:xCe, yA, (wherein X is Cl, Br, or I, A is In, Tl, Sm, Gd, or Zr, and x and y are in the relationship $0 < x \leq 2 \times 10^{-1}$, $0 < y \leq 5 \times 10^2$, and then the mixture is filled in a heat-resistant container, baked at 600W1,000°C in a weakly reductive atmosphere, ground, washed with cold water or an organic solvent at 15°C or less to obtain Ce-activated barium fluorohalide fluorescent substance.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—84389

⑪ Int. Cl.³
C 09 K 11/475

識別記号

庁内整理番号
7003—4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)6月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 螢光体

⑮ 特 願 昭53—159449

⑯ 出 願 昭53(1978)12月21日

⑰ 発 明 者 宮原諄二

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑱ 発 明 者 松本誠二

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 加藤久豊

南足柄市中沼210番地富士写真

フィルム株式会社内

⑳ 発 明 者 小寺昇

小田原市中町1—1—1—905

㉑ 発 明 者 江口周作

小田原市飯泉220—1

㉒ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

㉓ 出 願 人 化成オプトニクス株式会社

東京都港区浜松町2丁目7番18
号

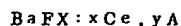
㉔ 代 理 人 弁理士 柳田征史 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 螢光体

2. 特許請求の範囲

(1) 組成式が



(但し X は塩素、臭素および元素のうち
の少なくとも1種、A はインジウム、タ
リウム、ガドリニウム、サマリウムおよ
びジルコニウムのうちの少なくとも1種
であり、x および y はそれぞれ $0 < x \leq 2 \times 10^{-1}$ および $0 < y \leq 5 \times 10^{-2}$
なる条件を満たす数である)

で表わされるフロロハロゲン化バリウム螢
光体。

(2) 前記 x が $10^{-6} \leq x \leq 5 \times 10^{-3}$ なる
条件を満たす数であることを特徴とする特
許請求の範囲第1項記載のフロロハロゲン
化バリウム螢光体。

(3) 前記 y が $10^{-5} \leq y \leq 10^{-3}$ なる条件
を満たす数であることを特徴とする特許請

求の範囲第1項記載のフロロハロゲン化バ
リウム螢光体。

3. 発明の詳細な説明

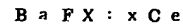
本発明は発光体、さらに詳しくはフロロハロゲン化バリウム発光体に関する。

ある種の発光体は電離放射線、紫外線、電子線等の照射を受けた後、可視光あるいは赤外線等の照射を受けると発光を発する。この現象は「輝尽」と呼ばれ、輝尽を示す発光体は「輝尽性発光体」と呼ばれる。輝尽性発光体は蓄積型放射線像変換器として利用することができることが知られている。すなわち、輝尽性発光体からなる発光体層に被写体を透過した放射線を吸収せしめ、その後可視光あるいは赤外線を発光体層に照射することによって輝尽性発光体が蓄積した放射線エネルギーを発光として放射させ、それを検出することによって被写体の放射線像を得ることができる。蓄積型放射線像変換器を実用するにあたっては被写体は人である場合が多く、従って被写体の被曝線量をできるだけ軽減させることが必

- 3 -

要とされる。この点から蓄積型放射線像変換器に用いられる輝尽性発光体としては輝尽の発光輝度がより高いものが要望される。

従来輝尽性発光体の1つとして、その組成式が



(但しXは塩素、臭素およびヨ素のうちの少なくとも1種であり、xは $0 < x \leq$

2×10^{-1} なる条件を満たす数である)

で表わされるセリウム付活フロロハロゲン化バリウム発光体が知られている(特願昭53-84744号参照)。このセリウム付活フロロハロゲン化バリウム発光体を蓄積型放射線像変換器に用いるにあたっては、上述のような状況からより高輝度の輝尽発光を示すセリウム付活フロロハロゲン化バリウム発光体が望まれている。

従って本発明は従来のセリウム付活フロロハロゲン化バリウム発光体よりもより高輝度の輝尽発光を示すセリウム付活フロロハロゲ

- 4 -

なる条件を満たす数である)

で表わされるものである。輝尽による発光輝度の点から上記組成式のx値およびy値のより好ましい範囲はそれぞれ $10^{-6} \leq x \leq 5 \times 10^{-3}$ および $10^{-5} \leq y \leq 10^{-3}$ である。

本発明の発光体はX線、γ線等の電離放射線、紫外線、電子線等を照射した後、450乃至800nmの波長の光で励起すると従来のセリウム付活フロロハロゲン化バリウム発光体よりも著しく高輝度の輝尽発光を示す。また本発明の発光体は電離放射線、紫外線、電子線等の励起によっても近紫外乃至青色の発光(瞬時発光)を示す。さらに本発明の発光体は電離放射線、紫外線、電子線等で励起した後加熱すると高輝度の熱発光を示す。

上記組成式で表わされる本発明の発光体は以下に述べる製造方法によって製造される。

先ず発光体原料としては

i)弗化バリウム(BaF_2)

ii)塩化バリウム(BaCl_2)、臭化バリウム

ン化バリウム発光体を提供することを目的とするものである。

本発明者等は上記目的を達成するために上記発光体の付活剤であるセリウムの共付活剤について種々の実験を行なってきた。その結果セリウムの共付活剤としてインジウム、タリウム、ガドリニウム、サマリウムおよびジルコニウムのうちの少なくとも1種を適量量発光体中に含有せしめればセリウム付活フロロハロゲン化バリウム発光体の輝尽による発光輝度を著しく向上させることができることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明の発光体は組成式が



(但しXは塩素、臭素およびヨ素のうちの少なくとも1種、Aはインジウム、タリウム、ガドリニウム、サマリウムおよびジルコニウムのうちの少なくとも1種であり、xおよびyはそれぞれ $0 < x \leq 2 \times 10^{-1}$ および $0 < y \leq 5 \times 10^{-2}$

- 5 -

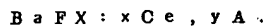
- 6 -

(BaBr_2)、沃化バリウム(BaI_2)、塩化アンモニウム(NH_4Cl)、臭化アンモニウム(NH_4Br) および沃化アンモニウム(NH_4I) からなるハロゲン化合物の1種もしくは2種以上、

iii) 硝酸セリウム($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$)、塩化セリウム(CeCl_3)、酸化セリウム(Ce_2O_3)等のセリウム化合物の1種もしくは2種以上、および

iv) 塩化物、弗化物、臭化物、硝酸塩、酸化物等のインジウム化合物、タリウム化合物、ガドリニウム化合物、サマリウム化合物およびジルコニウム化合物からなる化合物群から選ばれる化合物の1種もしくは2種以上

が用いられる。上記各蛍光体原料を化学量論的に



(但しXは塩素、臭素および沃素のうち少なくとも1種、Aはインジウム、タ

- 7 -

は1乃至6時間が適当である。焼成は空気中で行なつてもよいが、アルゴンガス雰囲気、窒素ガス雰囲気等の中性雰囲気あるいは炭素雰囲気、少量の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気等の還元性雰囲気中で焼成するのが好ましい。なお、上記焼成条件で一度焼成した後焼成物を電気炉外に取り出し、粉碎した後同一条件で再焼成を行なえば得られる蛍光体の発光輝度をさらに高めることができる。焼成後得られる焼成物を粉碎し、その後洗浄、乾燥、篩分け等の蛍光体製造において一般に採用されている各種操作を行なつて本発明の蛍光体を得る。なお、本発明の蛍光体は温水で分解し易いので、その洗浄は冷水(15℃以下)あるいはアセトン、酢酸エチル、エチルアルコール等の有機溶剤で行なう。

上述のようにして製造される本発明のフロロハロゲン化バリウム蛍光体は従来のセリウム付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体よりも高輝度の輝尽発光を示し、また高輝度の瞬

時発光および熱発光を示す。
リウム、ガドリニウム、サマリウムおよびジルコニウムのうちの少なくとも1種であり、 x および y はそれぞれ $0 < x \leq 2 \times 10^{-1}$ および $0 < y \leq 5 \times 10^{-2}$ なる条件を満たす数である。以下同様である)

なる混合組成式となるように秤量し、ボールミル、ミキサーミル等を用いて充分に混合する。ここで蛍光体原料の1つとしてハロゲン化アンモニウム(NH_4X)を用いる場合は上記化学量論量以上の過剰のハロゲン(X)が原料混合物中に存在しうる場合もあるが、これら過剰のハロゲン(X)は以下に述べる焼成の過程で NH_4X として反応系外へ散逸する。

次に上記原料混合物をアルミナルツボ、石英ルツボ等の耐熱性容器に充填して電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は600乃至1000℃が適当であり、好ましくは700乃至900℃である。焼成時間は原料混合物の充填量、採用する焼成温度等によって異なるが一般に

- 8 -

時発光および熱発光を示す。

第1図は本発明の蛍光体の1つである

$\text{BaFBr} : 0.0005\text{Ce}, 0.0001\text{Sm}$ 蛍光体に80KVpのX線を照射した後He-Neレーザー光で励起した場合の輝尽の発光スペクトルである。第1図から明らかなように、本発明の $\text{BaFBr} : \text{Ce}, \text{Sm}$ 蛍光体はおよそ390nmにピークを有する近紫外乃至青色の輝尽発光を示す。なお、この $\text{BaFBr} : \text{Ce}, \text{Sm}$ 蛍光体をX線、電子線、紫外線等で励起した時の瞬時発光の発光スペクトルも第1図に示される発光スペクトルとほぼ同様であつた。

第2図は本発明の蛍光体の1つである $\text{BaFBr} : 0.0005\text{Ce}, 0.0001\text{Sm}$ 蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した後波長の異なる光エネルギーを照射した場合の輝尽による発光強度の変化を示したものの、すなわち $\text{BaFBr} : 0.0005\text{Ce}, 0.0001\text{Sm}$ 蛍光体の輝尽の励起スペクトルである。第2図から明らかなように、 $\text{BaFBr} : \text{Ce}, \text{Sm}$ 蛍光体はおよそ450乃至800nm

- 9 -

- 10 -

の波長の光で励起した場合に輝尽発光を示し、この波長範囲内でも特におよそ450乃至700nmの波長の光で励起した場合に高輝度の輝尽発光を示す。

上述第1図および第2図はそれぞれ本発明のBaFBr:Ce,Sm蛍光体についての輝尽の発光および励起スペクトルであるが、セリウムの共付活剤(A)がインジウム、タリウム、ガドリニウムあるいはジルコニウムである場合あるいはインジウム、タリウム、ガドリニウム、サマリウムおよびジルコニウムのうちの2種以上からなる場合、および蛍光体母体成分であるハロゲン(X)が塩素あるいは酸素である場合あるいは塩素、酸素および酸素のうちの2種以上からなる場合も輝尽の発光および励起スペクトルは第1図および第2図に示されるBaFBr:Ce,Sm蛍光体の場合とほぼ同様であつた。なお、従来のBaFX:Ce蛍光体の輝尽の発光および励起スペクトルも第1図および第2図に示されるBaFBr:Ce,Sm蛍光体の

場合とほぼ同様である。このことから本発明の蛍光体においてセリウムの共付活剤として用いられるインジウム、タリウム、ガドリニウム、サマリウムおよびジルコニウムのうちの少なくとも1種はセリウムの増感剤として作用しているものと考えられる。

第3図は本発明の蛍光体の1つであるBaFBr:0.0003Ce,ySm蛍光体についてのサマリウム量(y値)と、この蛍光体に80KVpのX線を照射した後He-Neレーザー光で励起して輝尽を起させた時の発光強度との関係を示すグラフである。第3図において輝尽の発光強度を示す縦軸はサマリウムが共付活されていない従来のBaFBr:0.0003Ce蛍光体の輝尽の発光強度を100とする相対値で示してある。第3図から明らかなようにセリウム付活量(x値)が一定である場合、y値が $0 < y \leq 5 \times 10^{-2}$ の範囲にある場合にBaFBr:0.0003Ce,ySm蛍光体は従来のBaFBr:0.0003Ce蛍光体よりも高輝度の輝尽発光を示し、この範囲内でも特に

- 11 -

- 12 -

$10^{-5} \leq y \leq 10^{-3}$ である場合により一層高輝度の輝尽発光を示す。なお、第3図はBaFBr:0.0003Ce,ySm蛍光体についてのy値と輝尽の発光強度との関係を示すグラフであるが、x値が変化した場合、およびセリウムの共付活剤(A)がインジウム、タリウム、ガドリニウムあるいはジルコニウムである場合あるいはインジウム、タリウム、ガドリニウム、サマリウムおよびジルコニウムのうちの2種以上からなる場合もy値と輝尽の発光強度との関係は第3図とほぼ同様の傾向にあることが確認された。また蛍光体母体成分であるハロゲン(x)が塩素あるいは酸素である場合あるいは塩素、酸素および酸素のうちの2種以上からなる場合もy値と輝尽の発光強度との関係は第3図とほぼ同様の傾向にあることが確認された。

本発明のフロロハロゲン化バリウム蛍光体におけるセリウム付活量(x値)範囲はセリウムのみを付活した従来のフロロハロゲン化

バリウム蛍光体の場合と同じく $0 < x \leq 2 \times 10^{-1}$ である。輝尽の発光輝度の点からより好ましいx値範囲は $10^{-5} \leq x \leq 5 \times 10^{-2}$ である。

以上説明したように、本発明の蛍光体はX線、紫外線、電子線等を照射した後450乃至800nmの波長の光で励起すると従来のセリウム付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体よりも高輝度の輝尽発光を示す。従つて本発明の蛍光体を用いた蓄積型放射線像変換器は従来のセリウム付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体を用いた放射線像変換器よりも高感度である。また本発明の蛍光体はX線、紫外線、電子線等で励起した場合に高輝度の近紫外乃至青色の瞬時発光を示すので、放射線増感紙、蛍光ランプ、陰極線管等に利用することができる。さらに本発明の蛍光体はX線、紫外線、電子線等で励起した後加熱すると高輝度の熱発光を示すので、熱発光線量計等に利用することができる。このように本発明の工業的利用価値は非常に大きい。

- 13 -

- 14 -

次に実施例によつて本発明を説明する。

実施例 1.

弗化バリウム	BaF ₂	175.3g
臭化アンモニウム	NH ₄ Br	97.9g
硝酸セリウム	Ce(NO ₃) ₃	0.163g
塩化インジウム	InCl ₃	0.022g

上記各蛍光体原料をボールミルで充分混合した後、アルミナルツボに充填して電気炉に入れ、炭素雰囲気中で800℃の温度で2時間焼成した。焼成後ルツボを電気炉から取り出し空気中で冷却した。得られた焼成物を粉砕した後エチルアルコールで洗浄し、乾燥後150メッシュの篩を通して粒子径をそろえた。このようにしてBaFBr:0.0005Ce,0.0001In蛍光体を得た。

このBaFBr:0.0005Ce,0.0001In蛍光体に80KVpのX線を照射した後、分光器にセットされたキセノンランプから発する光を回折格子で分光して得た630nmの光でこの蛍光体を励起して輝度の発光輝度を測定した。その

- 15 -

のBaFBr:0.0005Ce蛍光体の輝度の発光輝度の約1.2倍であつた。

実施例 3.

弗化バリウム	BaF ₂	175.3g
臭化アンモニウム	NH ₄ Br	97.9g
硝酸セリウム	Ce(NO ₃) ₃	0.163g
塩化ガドリニウム	GdCl ₃	0.013g

上記各蛍光体原料をボールミルで充分混合した後、アルミナルツボに充填し、以下実施例1と同様にしてBaFBr:0.0005Ce,0.00005Gd蛍光体を得た。

このBaFBr:0.0005Ce,0.00005Gd蛍光体に80KVpのX線を照射した後、分光器にセットされたキセノンランプから発する光を回折格子で分光して得た630nmの光でこの蛍光体を励起して輝度の発光輝度を測定した。その結果、この蛍光体の輝度の発光輝度はピーク値で比較した場合、同一条件で測定した従来のBaFBr:0.0005Ce蛍光体の輝度の約8.5倍であつた。

- 17 -

結果、この蛍光体の輝度の発光輝度はピーク値で比較した場合、同一条件で測定した従来のBaFBr:0.0005Ce蛍光体の輝度の約1.1倍であつた。

実施例 2

弗化バリウム	BaF ₂	175.3g
臭化アンモニウム	NH ₄ Br	97.9g
硝酸セリウム	Ce(NO ₃) ₃	0.163g
塩化サマリウム	SmCl ₃	0.026g

上記各蛍光体原料をボールミルで充分混合した後、アルミナルツボに充填し、以下実施例1と同様にしてBaFBr:0.0005Ce,0.0001Sm蛍光体を得た。

このBaFBr:0.0005Ce,0.0001Sm蛍光体に80KVpのX線を照射した後、分光器にセットされたキセノンランプから発する光を回折格子で分光して得た630nmの光でこの蛍光体を励起して輝度の発光輝度を測定した。その結果、この蛍光体の輝度の発光輝度はピーク値で比較した場合、同一条件で測定した従来の

- 16 -

実施例 4.

弗化バリウム	BaF ₂	175.3g
塩化バリウム	BaCl ₂	208.2g
硝酸セリウム	Ce(NO ₃) ₃	0.652g
塩化サマリウム	SmCl ₃	0.013g

上記各蛍光体原料をボールミルで充分混合した後、アルミナルツボに充填し、以下実施例1と同様にしてBaFCℓ:0.001Ce,0.00005Sm蛍光体を得た。

このBaFCℓ:0.001Ce,0.00005Sm蛍光体に80KVpのX線を照射した後、この蛍光体をHe-Neレーザー光で励起して輝度の発光輝度を測定した。その結果、この蛍光体の輝度の発光輝度はピーク値で比較した場合、同一条件で測定した従来のBaFCℓ:0.001Ce蛍光体の輝度の約10.5倍であつた。

実施例 5

弗化バリウム	BaF ₂	175.3g
臭化アンモニウム	NH ₄ Br	58.7g
塩化アンモニウム	NH ₄ Cl	21.4g

- 18 -

塩化セリウム CeCl_3 0.025g

硝酸サマリウム $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 0.017g

上記各蛍光体原料をボールミルで充分混合した後、アルミナルツボに充填し750℃で3時間焼成する以外は実施例1と同様にして $\text{BaF}(\text{Cl}_{0.4}, \text{Br}_{0.6}) : 0.0001\text{Ce}, 0.00005\text{Sm}$ 蛍光体を得た。

この $\text{BaF}(\text{Cl}_{0.4}, \text{Br}_{0.6}) : 0.0001\text{Ce}, 0.00005\text{Sm}$ 蛍光体に80KVpのX線を照射した後、この蛍光体をHe-Neレーザー光で励起して輝尽の発光輝度を測定した。その結果、この蛍光体の輝尽の発光輝度はピーク値で比較した場合、同一条件で測定した従来の $\text{BaF}(\text{Cl}_{0.4}, \text{Br}_{0.6}) : 0.0001\text{Ce}$ 蛍光体の輝尽の発光輝度の約1.1倍であつた。

実施例6.

弗化バリウム	BaF_2	175.3g
臭化アンモニウム	NH_4Br	97.9g
硝酸セリウム	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0.163g
硝酸タリウム	TlNO_3	0.053g

- 19 -

この $\text{BaFBr} : 0.0005\text{Ce}, 0.0002\text{Zr}$ 蛍光体に80KVpのX線を照射した後、この蛍光体をHe-Neレーザー光で励起して輝尽の発光輝度を測定した。その結果、この蛍光体の輝尽の発光輝度はピーク値で比較した場合、同一条件で測定した従来の $\text{BaFBr} : 0.0005\text{Ce}$ 蛍光体の輝尽の発光輝度の約4.5倍であつた。

実施例8.

弗化バリウム	BaF_2	175.3g
臭化アンモニウム	NH_4Br	97.9g
硝酸セリウム	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0.163g
硝酸サマリウム	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$	0.017g
塩化インジウム	InCl_3	0.004g

上記各蛍光体原料をボールミルで充分混合した後、アルミナルツボに充填し、以下実施例1と同様にして $\text{BaFBr} : 0.0005\text{Ce}, 0.00005\text{Sm}, 0.00002\text{In}$ 蛍光体を得た。

この $\text{BaFBr} : 0.0005\text{Ce}, 0.00005\text{Sm}, 0.00002\text{In}$ 蛍光体に80KVpのX線を照射した後、この蛍光体をHe-Neレーザー光で励起して輝尽の

- 21 -

特開昭55-84389(G)

上記各蛍光体原料をボールミルで充分混合した後、アルミナルツボに充填し、以下実施例1と同様にして $\text{BaFBr} : 0.0005\text{Ce}, 0.0002\text{Tl}$ 蛍光体を得た。

この $\text{BaFBr} : 0.0005\text{Ce}, 0.0002\text{Tl}$ 蛍光体に80KVpのX線を照射した後、この蛍光体をHe-Neレーザー光で励起して輝尽の発光輝度を測定した。その結果、この蛍光体の輝尽の発光輝度はピーク値で比較した場合、同一条件で測定した従来の $\text{BaFBr} : 0.0005\text{Ce}$ 蛍光体の輝尽の発光輝度の約6倍であつた。

実施例7.

弗化バリウム	BaF_2	175.3g
臭化アンモニウム	NH_4Br	97.9g
硝酸セリウム	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0.163g
硫酸ジルコニウム	$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$	0.057g

上記各蛍光体原料をボールミルで充分混合した後、アルミナルツボに充填し、以下実施例1と同様にして $\text{BaFBr} : 0.0005\text{Ce}, 0.0002\text{Zr}$ 蛍光体を得た。

- 20 -

発光輝度を測定した。その結果、この蛍光体の輝尽の発光輝度はピーク値で比較した場合、同一条件で測定した従来の $\text{BaFBr} : 0.0005\text{Ce}$ 蛍光体の輝尽の発光輝度の約1.05倍であつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の蛍光体の輝尽の発光スペクトルである。

第2図は本発明の蛍光体の輝尽の励起スペクトルである。

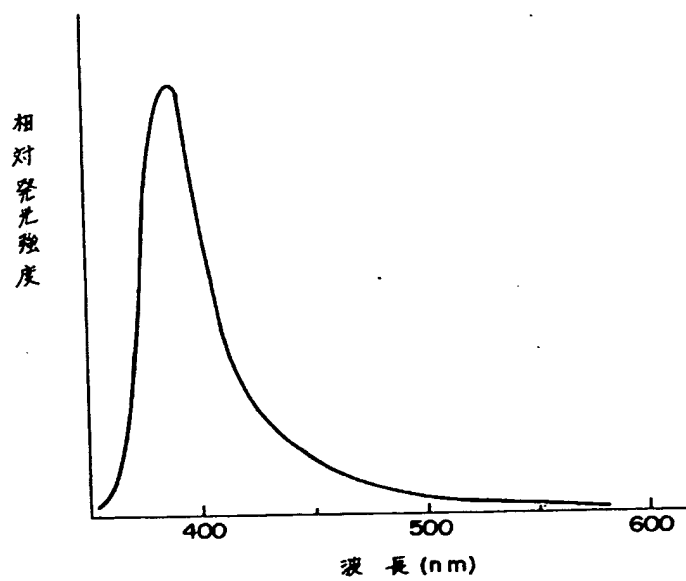
第3図は本発明の蛍光体における共付活剤量(y値)と輝尽の発光強度との関係を示すグラフである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社
大日本塗料株式会社

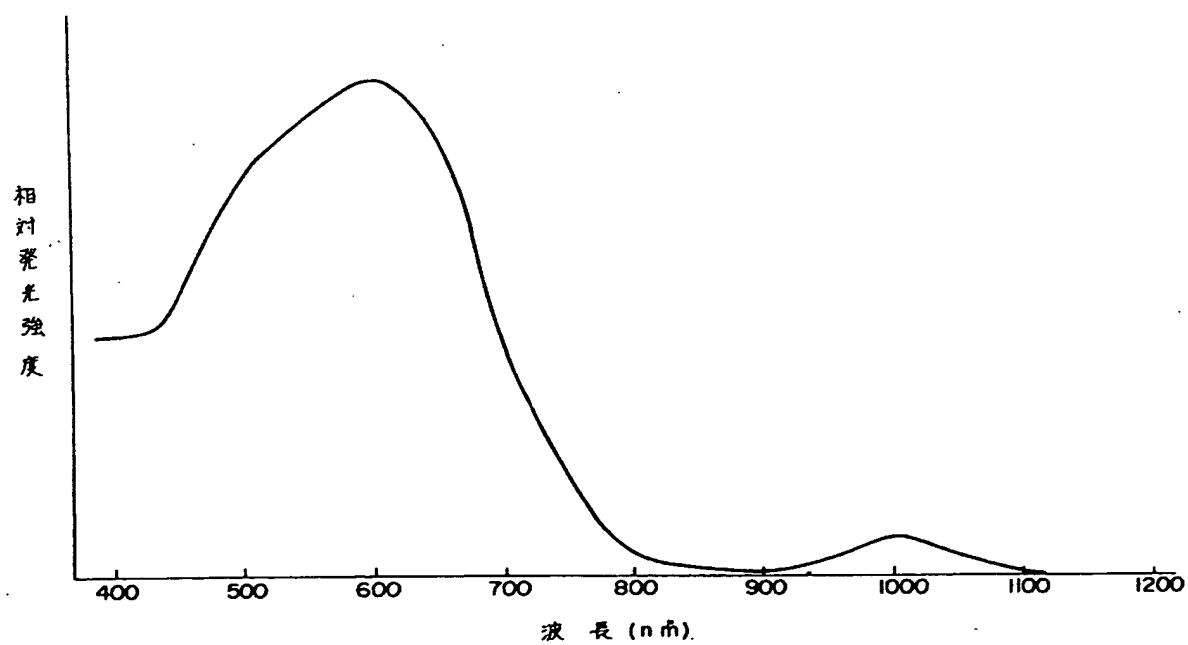
代理人 弁理士 柳 田 征 史
外1名

- 22 -

第 1 図



第 2 図



第 3 図

